

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-304043

(43)Date of publication of application : 16.11.1993

---

(51)Int.Cl.

H01G 4/12  
H01B 1/16  
H01G 1/01

---

(21)Application number : 04-107493

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 27.04.1992

(72)Inventor : YAMASHITA YOHACHI  
OKUWADA HISAMI  
KANAI HIDEYUKI  
FURUKAWA OSAMU

---

## (54) NOBLE METAL COMPOSITION FOR CONDUCTOR FORMATION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a noble metal composition for conductor formation, which has a shrinkage curve similar to that of a dielectric, hardly generates a volume expansion in a specified temperature range, does not cause an electrode discontinuity of internal electrodes after sintering even if the composition is applied thin on the surface of the dielectric at the time of the manufacture of an MLC and hardly causes an electro-migration.

**CONSTITUTION:** An Ag/Pd metal material having a content of Pd of 10wt.% or more is used as main component particles (1) of a noble metal composition for conductor formation and at least one kind of a titanium material (2) selected from among the titanium materials of a group consisting of Ti, TiN, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> is applied on the surfaces of the main component particles (1) in such a way that the weight percentage of the material (2) is 0.05 to 3.0wt.% to that of the main component particles in terms of Ti.

---

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-304043

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| H 0 1 G 4/12             | 4 2 7 |           |     |        |
| H 0 1 B 1/16             |       | Z 7244-5G |     |        |
| H 0 1 G 1/01             |       | 9174-5E   |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-107493

(22)出願日 平成4年(1992)4月27日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 山下 洋八

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社  
東芝柳町工場内

(72)発明者 奥和田 久美

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社  
東芝柳町工場内

(72)発明者 金井 秀之

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社  
東芝柳町工場内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導体形成用貴金属系組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 誘電体と収縮カーブが類似しており、300～700℃における体積膨脹が生じにくく、MLC製造時に誘電体表面に薄く塗布しても、焼結後に内部電極の電極切れが生じず、かつ、エレクトロマイグレーションが少ない、導体形成用貴金属系組成物を提供する。

【構成】 Pd含有率が10重量%以上のAg/Pd系金属材料を主成分粒子(1)とし、Ti、TiN、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>からなる群のなかから選ばれた少なくとも1種のチタン系材料(2)を、Ti換算で、前記主成分粒子に対して0.05～3.0重量%となるように、前記主成分粒子(1)の表面にコートする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pdを10重量%以上含むAg/Pd系金属材料の粒子を主成分とし、Ti、TiN、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub> からなる群のなかから選ばれた少なくとも1種のチタン系材料を、該主成分に対してTi換算で0.05ないし3.0重量%の割合で含有することを特徴とする、導体形成用貴金属系組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層セラミックコンデンサ（MLC）の内部電極等に使用される導体形成用貴金属系組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Ag/Pd系金属材料は、大気中700～1300℃で焼成された後も高い導電性を示すことから、ハイブリッド回路の配線や積層セラミックコンデンサ（MLC）の内部電極等に、以前より広く用いられている。

【0003】ところで、Agは導電率が高く、比較的安価であるが、融点が980℃と低く、また、エレクトロマイグレーションが生じやすいために信頼性に劣るという欠点がある。これに対し、Pdは、価格がAgの15倍と高価ではあるが、融点が1550℃と高く、また、Agと全率固溶するので、Agと合金化させることにより、高融点の金属材料を得たり、エレクトロマイグレーションを抑制するために用いられている。このような理由から、最近のMLCではAg/Pd系金属材料（Ag：0～85重量%、Pd：15～100重量%）を使用して、スクリーン印刷法などによって、乾燥後の重量が1.2～3.0mg/cm<sup>2</sup>、換言すれば焼結後の厚みが1.5～4.0μmの内部電極が専ら形成されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、MLCにおいては、誘電体層の薄層化が進むにつれ、種々の問題が生じてきている。まず第1は、内部電極に使用されるAg/Pd系金属材料と誘電体材料との焼成後の収縮カーブのミスマッチングに起因する層間剥離（デラミネーション）の問題である。すなわち、例えば、低温焼成が可能な誘電体材料として知られる鉛複合ペロブスカイト化合物（リラクサ）では、焼成後900℃前後から体積収縮するのに対し、このような誘電体材料を使用したMLCにおいて通常用いられるAg含有率の多いAg/Pd系金属材料では、650℃前後から急激な体積収縮が始まる。また、高温焼成が必要な誘電体材料であるチタン酸バリウムが焼成後1100℃前後から体積が収縮する一方、この誘電体材料に対して通常使用されるPd含有率の多いAg/Pd系金属材料は、800℃前後で急激な体積収縮が始まる。このように、従来のAg/Pd系金属材料は、収縮カーブが誘電体材料と一致してお

らず、これにより、例えばMLCの内部電極に使用した場合、デラミネーションが発生しやすく、MLCの信頼性を低下させていた（JOHN G. PEPIN, HIGH FIRE MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR ELECTRODE TECHNOLOGY, 41ST ELECTRONIC COMPONENTS & TECHNOLOGY CONFERENCE, PP. 328-334 (1991)）。

【0005】デラミネーションを防止するためには、いうまでもなく、同時焼成される誘電体材料とAg/Pd系金属材料の収縮率や収縮カーブが一致していることが望まれる。このため、Ag/Pd系金属材料にチタン酸バリウム等誘電体層と同一の材料を一部添加する方法も提案されているが、誘電体層の厚さが5μm以下と薄い場合には、その効果が現れにくい。

【0006】また、Ag/Pd系金属材料では、脱脂、焼成のための昇温時に300～700℃の温度で、Pdの酸化反応により体積膨脹が生じる。したがって、特にPd含有率の多いAg/Pd系金属材料においては、これによっても、デラミネーションが発生しやすくなる。

【0007】第2の問題は、内部電極の電極切れの問題である。すなわち、誘電体層の厚みが5μm前後となると、デラミネーションを防止するために、内部電極も相対的に薄くしなければならない。しかしながら、従来用いられている、平均粒径0.2～1.0μmのAg/Pd合金粒子を内部電極に使用する場合には、乾燥後の重量が、1.0mg/cm<sup>2</sup>以下（焼結後の膜厚換算で1.3μm）では、焼結時にAg/Pd合金粒子の凝集が生じ、焼結後、いわゆる電極切れをもたらす。その結果、MLCとして所望の電気的容量が得られないばかりでなく、誘電損失が増大するという欠点があった。

【0008】そこで、本発明は、上記誘電体材料のようなセラミックと収縮カーブが類似しており、300～700℃の温度範囲における体積膨脹が生じにくく、例えばMLCの内部電極に使用したときに、その塗布量（乾燥後の重量）を0.5～1.0mg/cm<sup>2</sup>とした場合でも、焼結後に内部電極の電極切れが抑えられ、かつ、エレクトロマイグレーションが少ない、AgとPdとを含む導体形成用貴金属系組成物を提供することを課題とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】上記課題を解決するために、本発明は、Pdを10重量%以上含むAg/Pd系金属材料の粒子を主成分とし、Ti、TiN、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub> からなる群のなかから選ばれた少なくとも1種のチタン系材料を、前記主成分に対してTi換算で0.05ないし3.0重量%の割合で含有することを特徴とする、導体形成用貴金属系組成物を提供する。以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0010】本発明の導体形成用貴金属系組成物において、主成分粒子は、Pdを10重量%以上含むAg/P

d系金属材料からなる。本発明で用いるAg/Pd系金属材料は、Pd単独、Ag/Pd合金、およびAg粒子の表面をPdでコートしたものを含む。なおこのAg/Pd系金属材料中には、Pt、Auなどの貴金属が10重量%程度まで含有されていてもよい。Ag/Pd系金属材料の好ましいPd含有率は、15重量%以上である。Pd含有率が10重量%未満では、Pdの有する優れた特性が十分に発揮されない。これらの粒子の好ましい平均粒径は、1.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは0.2~0.5  $\mu\text{m}$ である。この理由は、平均粒径が1.0  $\mu\text{m}$ を越えると、このような粒子を積層セラミックコンデンサー（MLC）の内部電極に使用する場合、0.5~1.0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ の塗布量（乾燥後の重量）で塗布した際、所望の容量を得ることが困難となるためである。

【0011】本発明の貴金属系組成物は、上記主成分粒子に加えて、Ti、TiN、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> からなる群のなかから選ばれた少なくとも1種のチタン系材料を、Ti換算で主成分粒子の0.05~3.0重量%の割合で含有する。0.05重量%未満では、後述するチタン系材料の添加の効果が十分ではなく、3.0重量%を越えると、形成される導体の抵抗値が上昇し、例えばMLCの内部電極に適用した場合、等価直列抵抗ESRが増加する。チタン系材料には、一部に少量のZr、Cr、Co、Ni、Au、Ptなどを含んでもよい。ただし、Ti以外のこれらの元素は、多くても10重量%以下であることが好ましい。

【0012】チタン系材料は、主成分粒子の表面を実質的に連続膜として被覆した形態で、あるいは、分散性に優れた微粒子（粒径約1  $\mu\text{m}$ 以下）として、主成分粒子と混合され、もしくは主成分粒子表面を覆った形態で、本発明の貴金属系組成物に含まれる。好ましくは主成分粒子の表面を覆った形態である。この形態を図1に示す。図1に示すように、この形態の貴金属系組成物3は、主成分粒子1の表面が、チタン系材料2の膜でコートされた構造を有している。

【0013】本発明の貴金属系組成物は、例えば、前記主成分粒子を、チタン系材料でコートすることにより調製することができる。コーティング方法としては、スパッタ法、CVD法、蒸着法およびゾルゲル法等を使用することができる。微粒子のチタン系材料を用いる場合は、主成分粒子に表面吸着させることにより、または、主成分粒子と混合することにより、調製することができる。

【0014】本発明で使用するチタン系材料は、酸素との反応活性を有しているため周囲酸素を取り込んで、主成分粒子中のPdの酸化を防ぐ。したがって、本発明の組成物は、Pdの酸化に起因する体積膨張が抑制され、また、体積収縮カーブがセラミックのそれと近似することになる。なお、本発明では、チタン系材料の酸素との

反応活性を利用しているため、このような活性のないTiO<sub>2</sub>は、本発明で使用するチタン系材料から除外される。また、チタン系材料は、鉛複合ペロブスカイト化合物（リラクサ）などの酸化物をわずかに還元し、前記酸化物に対する貴金属系組成物のぬれを向上させる。したがって本発明の組成物を、リラクサ等の酸化物を誘電体材料として用いたMLCの内部電極に使用し、この組成物を含むペーストを0.5~1.0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ の塗布量（乾燥後の重量）で塗布した場合でも、焼結後の電極切れが抑えられる。

【0015】さらに、本発明においては、前記の貴金属系組成物とバインダーと有機溶剤とを3段ロールなどを用いて混合し、ペーストとして作製することができる。このようなペーストにおける貴金属系組成物の好ましい含有率は、35重量%以上70重量%以下である。この理由は、35重量%未満では、所望の厚みに印刷することが困難なばかりでなく、MLCの内部電極に使用した場合に十分な容量が得られず、また、70重量%を越えるペーストを調製することは極めて困難だからである。

【0016】前記バインダーとしては、エチルセルロース等を用いることができる。その含有率は、5~15重量%程度が好ましい。前記有機溶剤としては、タービオネール、石油ベンジン等を用いることができる。上述したような本発明の貴金属系組成物を含むペーストは、比較的濃度の薄いものは、スクリーン印刷法により、所定の基材上に印刷することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の具体例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0018】主成分となる粒子として、100%のPd粒子および、共沈法により作製した数種類のAg/Pd合金粒子を使用した。粒子は、いずれも、平均粒径が0.4  $\mu\text{m}$ 、タップ密度が4.0  $\text{g}/\text{cc}$ 、比表面積SAが2.0  $\text{m}^2/\text{g}$ である。なお、合金粒子におけるPd含有率は、80重量%、30重量%および15重量%の3種類とした。

【0019】まず、100  $\text{cc}$ のガラス容器に、20  $\text{g}$ の100%Pd粒子を採取し、表面を有機溶剤で洗浄した。その後、市販のRFマグネトロンスパッタ装置を用いて、直径4インチのTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ターゲットに200ワットの電力を投入し、0.1~1時間の所定時間、Pd粒子の表面にコーティングを行なった。この際、Pd粒子に対して、ランプなどを用いた加熱は行なわなかったが、超音波振動を与えて、粒子表面が均一にコーティングされるようにした。得られた貴金属系組成物を、試料1とした。

【0020】以下、ターゲットまたは粒子の組成を変化させて、所定時間、コーティングを行なうことにより、下記表1に示す試料2~13、および比較例A、B、C、Dを用意した。使用した粒子の質量は20  $\text{g}$ と一定

であり、いずれも、有機溶剤で洗浄して用いた。なお、得られた各試料について、ICP方法により化学分析し、Ti量の質量分析を行なった。

【0021】さらに、各試料について、熱膨脹率を調べた。まず、内径が5mmの金型を用いて、5mmの厚みの成型体を作製した。この際の圧力は500kg/cm

2とした。得られた成型体を、市販の熱膨張計を用いて1200℃まで10℃/分の速度で大気中で昇温し、膨脹率の変化を調べた。その膨脹率の最大値を、各試料の組成とともに下記表1に示す。

【0022】

【表1】

| No. | Pd/Ag | 被覆材料                           | Ti量(Wt%) <sup>*</sup> | 最大膨脹率(%) |
|-----|-------|--------------------------------|-----------------------|----------|
| 1   | 100/0 | Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | 0.05                  | 2.0      |
| 2   | 100/0 | TiN                            | 0.25                  | 1.5      |
| 3   | 100/0 | Ti                             | 3.0                   | 0.8      |
| 4   | 80/20 | Ti                             | 0.05                  | 1.5      |
| 5   | 80/20 | Ti                             | 0.25                  | 1.0      |
| 6   | 80/20 | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.0                   | 0.5      |
| 7   | 30/70 | Ti                             | 0.05                  | 1.0      |
| 8   | 30/70 | TiN                            | 0.50                  | 0.4      |
| 9   | 30/70 | TiN                            | 1.0                   | 0.2      |
| 10  | 15/85 | TiN                            | 0.50                  | 0.2      |
| 11  | 30/70 | TiN                            | 0.50                  | 0.3      |
| 12  | 30/70 | TiO                            | 0.50                  | 0.68     |
| 13  | 30/70 | Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | 0.50                  | 0.8      |
| 比較例 | A     | 100/0                          | ——                    | 検出限界以下   |
|     | B     | 80/20                          | ——                    | 検出限界以下   |
|     | C     | 30/70                          | ——                    | 検出限界以下   |
|     | D     | 30/70                          | Ti                    | 0.01     |

\* (Ti重量/主成分粒子重量) × 100

【0023】表1から明らかなように、本発明の貴金属系組成物の膨脹率は、最大でも2%以下と小さく、特に、試料9においては、最大膨脹率は0.2%である。主成分粒子におけるPd含有率が、試料9の二分の一である試料10においては、コーティングに用いたTi量も二分の一であるにもかかわらず、最大膨脹率は、同様に0.2%である。また、試料3の結果に示されるように、100%のPd粒子であっても、Ti量が主成分粒子の3.0重量%となるようにコーティングを行なうことにより、その最大膨脹率を、0.8%に抑えることができる。一方、チタン系材料によるコーティングを行わない比較例A、BおよびCの膨脹率は、いずれも4%

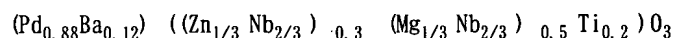
以上と大きい。

【0024】また、主成分粒子の組成およびコーティングに使用したターゲットが同一の試料7と比較例Dとを比較すると、比較例Dの膨脹率は、3.8%と大きい。一方、試料7の膨脹率は、1.0%にとどまっている。したがって、貴金属系組成物におけるTiの量は、主成分粒子に対して0.05重量%以上、必要であることがわかる。

【0025】ここで、試料8、比較例C、および後述する誘電体1の収縮カーブを図2に示す。試料8および比較例Cにおける主成分粒子のPd含有率は、いずれも30重量%である。また、誘電体1は、MLC製造時に通

常Pd含有率が30重量%のAg/Pd合金粒子が内部電極に使用されるリラクサである。図2において、曲線aおよびbは、それぞれ試料8および比較例Cの収縮カーブを表わし、曲線cは、誘電体1の収縮カーブを表わす。図2から、本発明の試料8は、300～700℃の温度範囲における膨脹が極めて小さいことがわかる。また、試料8は、800℃からの収縮カーブが、誘電体1の収縮カーブと、ほぼ一致している。このため、誘電体に印刷してMLCを製造する場合、焼結時にクラックやデラミネーションが発生せず、信頼性の高いMLCを得ることができる。

【0026】一方、チタン系材料でコーティングを行わない比較例Cについては、300～700℃におい



... (1)

【0029】すなわち上記誘電体1の出発原料としては、化学的に高純度なPbO、BaCO<sub>3</sub>、MgO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、およびTiO<sub>2</sub>を用いた。これらを、純度補正を行なった後に、上記の組成となるように所定量を秤量し、純水を加えて、ボールミルを用いて混合した。混合の際は、ZrO<sub>2</sub> ボールを用い、22時間行なった。得られた混合物を乾燥した後、ライカイ機で十分に解砕し、アルミナサヤに入れ、800℃で2時間仮焼した。仮焼体を再び、上記ボールミルで粉碎し、平均粒径が0.4～0.7μmの粉体を得た。この粉体1kgを、バインダー440gとともにボールミル中で混合し、スラリーを得た。混合の際は、5mm径のZrO<sub>2</sub> ボールを用い、16時間行なった。なお、混合の際に使用したバインダーは、ジオクチルフタレート370g、エタノール1200g、トルエン540g、およびポリビニルブチラール樹脂540gを、均一に混合することにより調製した。次に、スラリーを400メッシュのナイロンフィルターを用いて濾過した。濾過後のスラリーの粘度は、約1500cpsであった。次いで、脱気し、リバースロールコータ装置を用いて、50μmのPETフィルム上に厚さ8μmの誘電体グリーンシートを得た。また誘電体2としては、市販のチタン酸バリウムを主体とするEIA規格のX7R規格の誘電体であるTAM社のタムトロン302Hを用いた。この誘電体2を使用した場合も、誘電体1を使用した場合と同様に、リバースロールコータ装置を用いて、厚さ8μmの誘電体グリーンシートを50μmのPETフィルム上に作製した。

【0030】而してこのようにして得られた誘電体グリーンシート上に、実施例1で得られた貴金属系組成物を含むペーストを用いて、MLC用内部電極パターンをスクリーン印刷法により印刷した。

【0031】なおここで、ペーストの調製方法について説明する。ペーストは、表1に示した所定の貴金属系組成物を、バインダーおよび有機溶剤と、3段ロールを用いて混合することにより得た。貴金属系組成物の含有率

で、膨脹が大きく、その後、急激に収縮している。このように、チタン系材料を含有しない場合の収縮カーブは、誘電体の収縮カーブから大きくずれており、これが、デラミネーションの原因となっている。

【0027】次いで、得られた貴金属系組成物を用いてペーストを調製し、このペーストが印刷された誘電体グリーンシートを積層した後、焼成することによりMLCを製造して、その特性を調べた。

【0028】このとき、誘電体材料としては、低温焼成タイプの下記式(1)に示す組成のリラクサ(誘電体1)と、高温焼成タイプのチタン酸バリウム(誘電体2)とを使用し、以下に示すような方法により誘電体グリーンシートを作製した。

は、35重量%以上とした。バインダーとしては、エチルセルロースを使用し、その割合は10重量%程度とした。また、有機溶剤としては、ターピオネールを用いた。前記貴金属系組成物としては、まず試料8を使用し、組成物の含有率が約50重量%のペーストを、前述の方法により調製した。さらに得られたペーストを、35重量%以上の所定の濃度となるように適宜ターピオネールで希釈して薄めのペーストを調製した。

【0032】このように希釈されたペーストを用いて、前述の誘電体グリーンシート上に6.6×5.8mmのパターンを印刷した。印刷の際は、400メッシュのステンレススクリーンを用いた。印刷後に、80℃で20分間乾燥し、有機溶剤を蒸発させ、乾燥後の重量を測定した。この結果、ペーストの塗布量は、0.5mg/cm<sup>2</sup>であることがわかった。

【0033】次いで、パターンを印刷した誘電体グリーンシート6枚を打ち抜いた後、金型中で積層を行なって、有効5層の成型体を作製した。条件は、温度120℃、圧力0.5トン/cm<sup>2</sup>で10分間とした。これを切断した後に、500℃まで15℃/時間の昇温速度で昇温し、脱バインダーを行なった。脱脂後の成型体をマグネシアの緻密なサヤに入れ、バッチ炉で焼成した。焼成条件は、1000℃、2時間とした。焼成後の誘電体層の1層の厚みは、約5.0μmであった。さらに焼成後に素子の端面に、外部電極として、Ag/Pdペーストを600℃で焼き付け、得られたMLCを、試料14とした。

【0034】以下、誘電体材料、ペーストに用いる貴金属系組成物を変えて、所定のペースト塗布量で、下記表2に示すように試料15～20および比較例1～6のMLCを製造した。

【0035】各MLCは、表2に示す各焼成温度で焼成する以外は、試料14と同様の手順により製造し、得られた各MLCについて、静電容量、誘電損失および容量取得率を、各々20個について測定した。測定条件は1

kHz、1Vrmsとし、室温で行なった。測定結果の  
平均値を下記表2に示す。

【0036】

【表2】

| 試料<br>番号 | 誘電体<br>No. | 電極<br>No. | 塗布量<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | 焼成温度<br>(℃) | 静電容量<br>(μF) | 誘電損失率<br>(%) | 容量取得率<br>(%) |
|----------|------------|-----------|------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 14       | 1          | 8         | 0.5                          | 1000        | 1.85         | 2.0          | 92           |
| 15       | 1          | 8         | 0.8                          | 1000        | 2.0          | 1.8          | 100          |
| 16       | 1          | 8         | 1.0                          | 1000        | 2.0          | 1.5          | 100          |
| 17       | 1          | 8         | 1.5                          | 1000        | 2.0          | 1.4          | 100          |
| 18       | 2          | 2         | 0.5                          | 1300        | 0.63         | 2.4          | 95           |
| 19       | 2          | 2         | 0.8                          | 1300        | 0.67         | 2.2          | 100          |
| 20       | 2          | 2         | 1.0                          | 1300        | 0.67         | 2.0          | 100          |
| 比較<br>例  | 1          | A         | 0.5                          | 1300        | 0.01         | 9.9          | 0.5          |
|          | 2          | B         | 0.8                          | 1280        | 0.01         | 8.7          | 0.5          |
|          | 3          | C         | 1.0                          | 1000        | 0.12         | 7.5          | 6.0          |
|          | 4          | D         | 1.0                          | 1000        | 0.3          | 5.9          | 15           |
|          | 5          | C         | 1.5                          | 1000        | 2.0          | 2.2          | 100          |
|          | 6          | A         | 1.0                          | 1300        | 0.1          | 5.2          | 1.5          |

【0037】表2から、本発明の貴金属系組成物を内部電極に用いたMLCは、ペーストの塗布量が0.5mg/cm<sup>2</sup>でも、設計容量の90%以上の容量が得られることがわかる。一方、比較例3および4に示すように、主成分粒子にチタン系材料でコーティングを行なわない場合は、ペーストの塗布量を1.0mg/cm<sup>2</sup>とした場合でも、MLCの容量は、設計容量の15%以下である。特に塗布量が、1.0mg/cm<sup>2</sup>未満の比較例1および2では、ほとんど容量が得られない。また、比較例6に示すように、コーティングを行なってもそのTi量が、主成分粒子に対して0.01重量%以下の貴金属系組成物を用いた場合も、MLCの容量は、設計容量の15%以下の値しか得られない。さらに、これらのMLCは、誘電損失も5%以上と極めて大きくなることがわかる。

【0038】なお、比較例5に示すように、主成分粒子にチタン系材料でコーティングを行なわない場合でも、ペーストの塗布量を1.5mg/cm<sup>2</sup>とすると、100%の容量が得られ、誘電損失も比較的小さい。しかしながら、この塗布量では、誘電体層の1層当たりの厚さが10μm以下である大容量のMLCを製造することができない。

【0039】さらに、主成分粒子が同一であって、かつ、ペースト塗布量も、ともに1.0mg/cm<sup>2</sup>の、

試料16と比較例3とについて比較する。試料16は、主成分粒子の粒子表面をチタン系材料でコートしており、一方、比較例3は、コーティングを行っていない。このとき、試料16の場合は、100%の容量取得率が得られるのに対し、比較例3の場合は、6%の容量取得率しか得られない。したがって、主成分粒子をチタン系材料でコートすることにより、調製されるペーストのぬれが改良され、誘電体上に薄く塗布した場合であっても、電極切れが生じないことがわかる。

【0040】次に、MLCにおけるAg/Pd系金属材料を含むペースト塗布量と容量取得率との一般的な関係を図3に示す。図3中、曲線dおよび曲線eは、それぞれ本発明のMLCおよび、従来のMLCの特性を表わす。図3に示すように、本発明のMLCは、その塗布量が0.5mg/cm<sup>2</sup>から、100%近い容量が得られている。これに対し、従来のMLCは、1.0mg/cm<sup>2</sup>程度の塗布量でなければ、同等の容量を得ることができないことがわかる。

【0041】また、試料15および比較例5のMLCについて、耐湿負荷試験を行なった。それぞれ20個について、85℃、95%の条件下で10Vの直流電流を印加し、500時間の試験を行なった。MLCの良否判定は絶縁抵抗の1分値が、100ΩF以下に低下したものを不良とした。その結果を、下記表3に示す。

【0042】

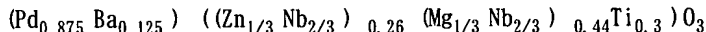
【表3】

## 不良数/良品数

実施例15      0/20

比較例 5      8/20

【0043】この結果から、本発明の貴金属系組成物を内部電極に用いたMLCは、耐湿負荷試験でも優れた特



... (2)

【0045】例えば、 $(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  系材料、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3$  系材料、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2} \text{W}_{1/2}) \text{O}_3$  系材料、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2} \text{W}_{1/2}) \text{O}_3$  系材料、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2}) \text{O}_3$  系材料、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$  系材料等を用いても同様の効果が得られる。また、高温焼成タイプの誘電体材料としては、EIAのX7R規格のチタン酸バリウムを用いたが、他の $\text{NdTiO}_3$  や $\text{MgTiO}_3$  を主体とした高温焼成タイプの誘電体材料等でも同様な結果が得られる。

【0046】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の導体形成用貴金属系組成物は、例えば誘電体材料として用いられるセラミックと類似した収縮カーブを有し、セラミックと導体間での層間剥離の発生が防止される。また、本発明の貴金属系組成物を含むペーストを誘電体表面に印刷する場合、その塗布量が $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ であっても、電気的容量を安定して得ることができ、誘電損失も小さくすることができる。このため、例えば本発明の貴金属系組成物をMLCの内部電極に使用したと

性を示し、内部電極のエレクトロマイグレーションが少ないことがわかる。一方、比較例5は、通常の条件下においては容量は得られるが、高温多湿の条件下ではエレクトロマイグレーションが発生し、長期使用における信頼性が低下する。

【0044】本実施例では、低温焼成タイプの誘電体材料として、下記式(2)に示すリラクサを使用したのが、 $1000^\circ\text{C}$ 前後で焼成が可能な、それ以外のリラクサを使用することができる。

き、特に誘電体層の厚みが $5 \mu\text{m}$ 前後の大容量のMLCがに高い歩留まりで得られる。さらに、内部電極の使用量を減少させることにつながるので、大容量のMLCを、比較的低コストで提供することができる。加えて、本発明の貴金属系組成物は、エレクトロマイグレーションが、従来の材料よりいっそう少なくなるため、長期使用においても、耐湿負荷特性などの信頼性に優れたMLCの製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導体形成用貴金属系組成物の一形態の構造を示す断面図。

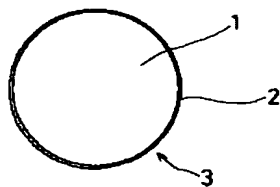
【図2】本発明の貴金属系組成物、従来のAg/Pd合金および誘電体1（リラクサ材料）の収縮カーブを示す特性図。

【図3】本発明の貴金属系組成物と従来のAg/Pd合金とを内部電極に用いたMLCにおける、ペースト塗布量と、容量取得率との関係を示す特性図。

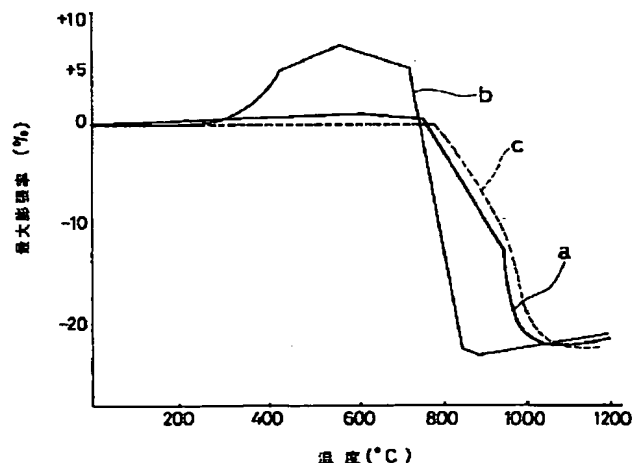
【符号の説明】

1…主成分粒子、2…チタン系材料、3…貴金属系組成物。

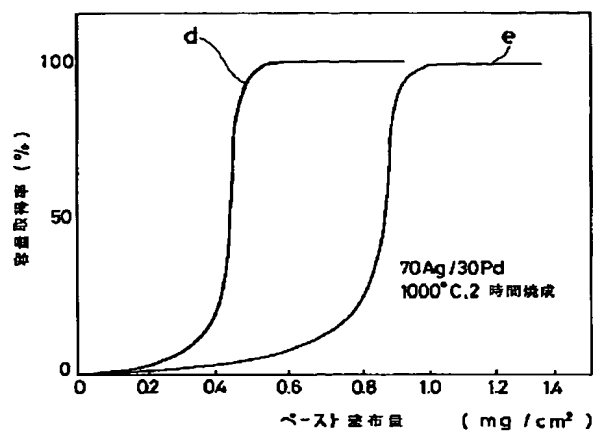
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 古川 修  
神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社  
東芝柳町工場内